Lane Medical Library

EINIGE
DERIVATE DES BENZOPHENONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

VORGELEGT VON

PAUL DINGLINGER

AUS CÖTHEN.

HALLE A. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1896.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Döbner für die Anregungen und Ratschläge, die er mir im Verlaufe meiner Studien, sowie bei der Ausführung vorstehender Arbeit im reichen Maasse zu Teil werden liess, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

SEINEN ELTERN

IN LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET

VOM

VERFASSER.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA40153703_0322

Einleitung.

Die Methoden zur Darstellung von Ketonen sind ziemlich mannigfaltig.

Die älteste Methode ist von Peligot angegeben und besteht in der Destillation der Kalk- oder Barytsalze der entsprechenden Säuren:

$$\begin{matrix}(R\,COO)_2\ Ba \\ (R_,COO)_2\ Ba\end{matrix} = 2\,\begin{matrix}R \\ R_,\end{matrix}\!>\!CO + 2\,Ba\,CO_3.$$

Auf diese Weise, nämlich durch Destillation des benzoësauren Baryts, ist auch das einfachste Keton der aromatischen Reihe, das Benzophenon, von Peligot dargestellt worden [1]).

Ein anderes wichtiges Verfahren zur Darstellung von Ketonen ist die von Freund angegebene Synthese durch Einwirkung von Säurechloriden auf Zinkalkyle:

$$2\,\begin{matrix}R \\ Cl\end{matrix}\!>\!CO + \begin{matrix}R_, \\ R_,\end{matrix}\!>\!Zn = 2\,\begin{matrix}R \\ R_,\end{matrix}\!>\!CO + Zn\,Cl_2.$$

Durch diese Synthese wurde die von Williamson zuerst aufgestellte Anschauung von der Struktur der Ketone bestätigt, wonach dieselben als Verbindungen von Säureradikalen mit einwertigen Kohlenwasserstoffresten oder, was dasselbe ist, Verbindungen zweier Kohlenwasserstoffreste mit der zweiwertigen Gruppe CO, dem Carbonyl, aufzufassen sind.

Sehr zahlreich sind auch die Ketone, welche durch Zerlegung substituierter Acetessigester beim Erwärmen mit

1) Peligot A 12. 41. Chancel A 72. 279.

mässig verdünnter Schwefelsäure oder verdünnten Alkalien gewonnen worden sind:

$$CH_3-CO-CRR_1-COOC_2H_5 + H_2O =$$
$$CH_3-CO-CRR_1H + C_2H_5OH + CO_2$$

Einige Ketone sind auch, wie nur nebenbei bemerkt werden mag, durch Oxydation der entsprechenden sekundären Alkohole erhalten worden, während meistens allerdings umgekehrt die sekundären Alkohole erst aus den Ketonen durch Reduktion erhalten werden.

$$R-CO-R_1 + 2H = R-CH(OH)-R_1.$$

Auch durch Addition von Wasser an ungesättigte Kohlenwasserstoffe, sogenannte Hydratisierung, können Ketone gebildet werden.

Nach anderen, von den genannten etwas abweichenden Verfahren sind zum Teil die Ketone der aromatischen Reihe dargestellt worden. Das einfachste Keton dieser Art, das Benzophenon, erhielt Peligot allerdings, wie schon erwähnt, aus benzoësaurem Baryt durch Destillation.

Höchst eigenartig ist aber die zuerst von Grucarevic und Merz angewendete Methode.

Diese erhielten nämlich das Benzophenon durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Benzol beim Erwärmen in Gegenwart von metallischem Zink[1]).

$$C_6H_6 + C_6H_5-CO-Cl = C_6H_5-CO-C_6H_5 + HCl.$$

Friedel und Crafts änderten später dieses Verfahren mit Erfolg dahin ab, dass sie statt des metallischen Zinks kleine Mengen von Chlorzink oder Chloraluminium anwendeten[2]), die ebenso wie das Zink nicht mit in Reaction treten, sondern nur als Chlorüberträger wirken.

Diese letztere Methode der Einführung von Säureradikalen mittelst Säurechloriden in aromatische Kohlenwasserstoffe lässt sich nun, wie O. Döbner gefunden hat, noch in grösserem Umfange auf Hydroxyl-, Amido- und Carboxylderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe aus-

1) Grucarevic und Merz B. 6, 1243.
2) Friedel, Crafts, Ador B. 10, 1854.

dehnen. Döbner führte diese Körper, um die leichter ersetzbaren Wasserstoffatome des Hydroxyls oder Amids zu beseitigen zuerst in Ester, Säureimide oder Säureanhydride, über; durch Erhitzen mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Chlorzink lässt sich alsdann der Wasserstoff im Kern des Phenols, Resorcins, Brenzcatechins, Anilins und der Benzoësäure durch Benzoyl ersetzen [1]).

Auf diese Weise stellte er ein p-Oxybenzophenon, das Benzophenol, zwei Dioxybenzophenone, das Benzoresorcin und das Benzobrenzcatechin, ein p-Amidobenzophenon, das Benzoanilin und eine m-Benzophenoncarbonsäure, die m-Benzoylbenzoësäure dar.

Von diesen ersten Derivaten des Benzophenons verdient wohl das Benzoanilin deshalb das meiste Interesse, weil es selbst wieder als Ausgangsprodukt zur Darstellung der verschiedentlichsten Benzophenonderivate geeignet ist.

O. Döbner hatte dasselbe bereits mittelst salpetriger Säure in das Oxybenzophenon übergeführt und aus der Umwandlung dieses letzteren durch schmelzendes Kali in Paraoxybenzoësäure geschlossen, dass auch im Benzoanilin das Benzoyl zum Amid in Parastellung sich befinde [2]).

Fröhlich glaubte dagegen aus der Ähnlichkeit und dem analogen Verhalten des Benzoanilins mit dem von ihm hergestellten Benzopseudocumidin schliessen zu dürfen, dass im Benzoanilin das Benzoyl die Orthostellung zum Amid inne habe [3]), weil wenigstens im Benzopseudocumidin nach der von A. Jacobsen und A. Reuter festgestellten Constitutionsformel die Parastellung ausgeschlossen ist.

Einen weiteren Grund zu seiner Annahme fand er in dem Verhalten der drei Toluidine bei der analogen Benzoylierung. Von diesen bildete gerade nur das Paratoluidin eine dem Benzoanilin entsprechende Benzoylverbindung, während das Ortho- und das Meta-toluidin bei derselben

1) Döbner, A. 210, 246.
2) O. Döbner und G. Weiss, B. 14,2. 1840.
3) Fröhlich, B. 17,2. 1801.

Behandlung vollständig verharzten. Später gelang es jedoch R. Geigy und W. Königs unter Benutzung der schönen Friedel- und Krafts'schen Synthese sowohl das Orthoamidobenzophenon wie auch das Metaamidobenzophenon darzustellen [1]).

Diese beiden Körper zeigten sich aber von dem von O. Döbner dargestellten Benzoanilin gänzlich verschieden. Somit war wohl ein klarer Beweis für die Richtigkeit der Döbner'schen Ansicht erbracht.

Das Benzoanilin ist also als Paraamidobenzophenon zu betrachten. Ebenso sind das aus demselben dargestellte Benzodimethylanilin, das Benzophenylisonitril, das Benzophenylurethan und der Benzophenylsulfoharnstoff sämtlich Paraderivate des Benzophenons.

Durch Herrn Professor Dr. Döbner wurde ich nun veranlasst, weitere Derivate des Benzophenons vom Benzoanilin ausgehend darzustellen.

Das Benzoanilin wurde nach der von Döbner angegebenen Methode gewonnen.

Es wurde zunächst aus Anilin und Phtalsäureanhydrid durch Zusammenschmelzen Phtalanil gebildet, dieses wurde mit Benzoylchlorid und etwas Chlorzink im Ölbade zehn Stunden lang erhitzt auf 180° und das so erhaltene Benzoylphtalanil endlich durch Erhitzen mit alkoholischem Kali in Benzoanilin und Phtalsäure zerlegt:

I. $C_6H_5N(CO)_2C_6H_4 + C_6H_5-CO-Cl =$

$$C_6H_5-CO-C_6H_4N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + HCl.$$

$$C_6H_5-CO-C_6H_4N<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>C_6H_4 + 2KOH =$$

$$C_6H_5-CO-C_6H_4NH_2 + C_6H_4<\begin{matrix}COOK\\COOK\end{matrix}.$$

Vor der weiteren Verwendung wurde das Benzoanilin durch den Schmelzpunkt (124°) und eine Analyse auf seine Reinheit geprüft.

1) Geigy u. Königs B. 18, 2401.

Die Ausbeute war bedeutend grösser als die von Hinz angegebene [1]). Aus 200 gr. Anilin wurden fast 120 gr. reines Benzoanilin gewonnen.

Da das Benzoanilin als Amidoketon sowohl die Eigenschaften eines Ketons wie auch die eines primären Amins besitzt, so wurden die noch nicht mit ihm angestellten Reactionen von Ketonen und primären Aminen mit ihm versucht und auf diese Weise folgende Körper erhalten:

1. Das Phenylhydrazon des Benzoanilins.
2. Das Benzophenylsuccinimid.
3. Das Benzophenyloxamäthan.
4. Das Benzophenylmethylurethan.
5. Das Benzophenylisocyanat.
6. Der Dibenzoyldiphenylharnstoff.
7. Das benzophenyldithiocarbaminsaure Benzoanilin.
8. Das Benzophenylsenfoel.
9. Der Benzophenylsulfoharnstoff.
10. Das Benzoanilid der Benzoanilidocinnamylameisensäure.

---

1) Hinz A. 242, 322.

Experimenteller Teil.

1. Amidobenzophenonphenylhydrazon.

Wie alle Ketone verbindet sich auch das Amidobenzophenon mit Phenylhydrazin zu einem schwer löslichen Amidobenzophenonphenylhydrazon, welches sich von dem von Fischer[1]) und Pickel[2]) dargestellten Benzophenonphenylhydrazon

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!N\!-\!NH\!-\!C_6H_5$$

durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen die Amidogruppe ableitet.

Darstellung.

Löst man Benzoanilin in kochendem Weingeist und setzt die berechnete Menge Phenylhydrazin zu, so bleibt das Gemisch zunächst klar und scheidet auch nach dem Erkalten reines Benzoanilin wieder ab, ein Zeichen, dass keine Reaktion eingetreten ist. Es wurde deshalb ein Überschuss von Phenylhydrazin, 10 gr. auf 15 gr. Benzoanilin, angewendet und das Gemisch ungefähr eine Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserbade im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten hatten sich feste, warzenförmige Krystallbündel des entstandenen Phenylhydrazons abgesetzt. Da dieses jedoch in der Phenylhydrazin enthaltenden Lösung keineswegs schwer löslich ist, so wurde die Flüssigkeit

1) Fischer B. 17. 576.
2) Pickel A. 232. 228.

noch beträchtlich eingeengt und auf diese Weise erst der grössere Teil des Phenylhydrazons zur Abscheidung gebracht.

Die Krystalle wurden auf einem Absaugtrichter von der anhaftenden Phenylhydrazinlösung befreit und mit wenig kaltem Alkohol nachgewaschen.

So gereinigt ist der Körper selbst in absolutem Alkohol schwer löslich und kann daraus durch Umkrystallisieren rein erhalten werden. Er scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung beim Erkalten in schönen, gelben, glänzenden Nadeln ab, die den Schmelzpunkt 169° zeigen; er ist in Wasser, Benzol, Aether und Petroleumäther unlöslich, schwer löslich in kaltem, leichter dagegen in kochendem Alkohol und in Chloroform. Mit Säuren zerfällt das Phenylhydrazon in die entsprechenden Salze des Benzoanilins und des Phenylhydrazins, gegen Alkalien ist es beständig. Infolge seiner Bildung nach der Gleichung:

$$NH_2-C_6H_4>C=O + H_2N-N<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix} = H_2O +$$

$$NH_2-C_6H_4>C=N-N<\begin{matrix}H\\C_6H_5\end{matrix}$$

kommt dem Körper die empirische Zusammensetzung $C_{19}H_{17}N_3$ zu. Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

I. 0,3234 gr. gaben 0,9390 gr. CO_2, entsprechend 0,2561 gr. C, und 0,1750 gr. H_2O, entsprechend 0,0194 gr. H.

II. 0,3108 gr. gaben bei 758 mm Dr. und 25° 40,60 cbcm Stickgas, entsprechend 0,04517 gr. N.

In Prozentzahlen ausgedrückt sind also gefunden:

	I.	II.
C	79,19	
H	5,99	
N		14,53.

Die gefundenen Zahlen stimmen mit obiger Formel, für die sich

C 79,44
H 5,91
N 14,60

berechnet, ziemlich genau überein.

2. Benzophenylsuccinimid.

Das Benzoanilin bildet auch mit anderen zweibasischen Säuren Verbindungen, die analog dem Benzophenylphtalimid, aus dem es gewonnen wird, sich von den Säureimiden durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen die einwertige Benzophenylgruppe ableiten.

So leitet sich das Phtalylbenzoanilin vom Phtalimid, das Succinylbenzoanilin vom Succinimid ab.

$$\begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} > N-H \qquad \begin{array}{l} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{array} > N-C_6H_4-CO-C_6H_5$$

Succinimid. Succinylbenzoanilin.

Diese Imide bilden sich wie das Succinimid leicht durch Erhitzen des entsprechenden Salzes, oder wie das Succinanil durch Zusammenschmelzen der Base mit dem Anhydrid der Säure [1]).

Darstellung.

10 gr. Bernsteinsäureanhydrid und 18 gr. Benzoanilin werden, fein gepulvert und gut gemischt, in einer kleinen Porzellanschale auf einem Gasofen bei sehr niedrigen Flammen unter beständigem Rühren zusammengeschmolzen.

Es spaltet sich Wasser ab, und man erkennt das Ende der Reaction daran, dass eine kalte Porzellanschale, über die geschmolzene Masse gehalten, nicht mehr anläuft. Ist dieser Moment eingetreten, so wird die geschmolzene Masse in kaltes Wasser gegossen.

Das Succinylbenzoanilid bildet so eine gelbliche, amorphe, harzartige Masse und löst sich in dieser Form nicht in

1) Laurent u. Gerhard. A. 68. 31.

kochendem Wasser. Es wird fein gepulvert und zur Entfernung der überschüssigen Bernsteinsäure mehrmals mit Wasser ausgekocht. Dann giesst man das Wasser vorsichtig ab und bringt durch Zusatz von kochendem Alkohol die Substanz in Lösung. Wird die Lösung noch heiss bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, so scheidet sich beim Erkalten das Succinylbenzoanilin in kleinen mattgelben Prismen aus. Es hat den Schmelzpunkt 175° und ist unlöslich in kaltem Wasser, Aether, Benzol und Petroleumäther, wenig löslich in kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Chloroform.

Seine Bildung entspricht der Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!>\!O + H_2N-C_6H_4-CO-C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!>\!N-C_6H_4-CO-C_6H_5 + H_2O.$$

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

I. 0,2870 gr. gaben 0,7703 gr. CO_2, entsprechend 0,2101 gr. C, und 0,1242 gr. H_2O, entsprechend 0,0138 gr. H.

II. 0,1972 gr. gaben bei 758 mm Druck und 20° 8,50 ccm Stickgas, entsprechend 0,009775 gr. N.

In Prozenten ausgedrückt:

	Gefunden	
	I.	II
C	73,20	
H	4,81	
N		4,96.

Die Formel $C_{17}H_{13}NO_3$ erfordert

C 73,12
H 4,66
N 5,02,

welche Zahlen mit den gefundenen ziemlich übereinstimmen.

3. Benzophenyloxamäthan.

Eine andere Methode zur Darstellung der Imide besteht darin, dass man die primären Amine mit den normalen Estern der zweibasischen Säuren unter Druck erhitzt, wobei sich zwei Moleküle Alkohol abspalten. Dieselbe wird erläutert durch folgende Gleichung:

$$R<\begin{matrix}CO-OC_2H_5\\CO-OC_2H_5\end{matrix} + \begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N-R_1 = R<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-R_1 + 2\,C_2H_5OH.$$

Nach dieser Methode wurde die Darstellung des Benzophenyloximids versucht.

15 gr. Benzoanilin und 15 gr. Oxaläther wurden in einem starkwandigen Glasrohr eingeschmolzen und im Luftbade mehrere Stunden lang auf 200° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Spitze des Rohres vorsichtig geöffnet, doch zeigte sich kein Überdruck im Rohre. Die entstandene rötliche Krystallmasse wurde auf einen Absaugtrichter gebracht und mit weingeisthaltigem Wasser etwas ausgewaschen.

Durch diese Behandlung wurde die Masse völlig weiss und nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Weingeist war der Körper absolut rein. Er wurde an der Luft getrocknet und ergab bei der Analyse folgendes Resultat:

I. 0,1837 gr. gaben 0,4626 gr. CO_2, entsprechend 0,1261 gr. C, und 0,0866 gr. H_2O, entsprechend 0,0096 gr. H.

II. 0,1654 gr. gaben bei 758 mm Druck und 20° 6,90 cbcm Stickgas entsprechend 0,00793 gr. N.

	Gefunden.	
	I.	II.
C	68,68	
H	5,24	
N		4,79

Dem erwarteten Benzophenyloximid käme die Zusammensetzung $C_{15}H_9NO_3$ zu, der die Prozentzahlen

C 71,70
H 3,60
N 5,55

entsprechen. Die Reaction kann also nicht im Sinne der Gleichung:

$$\begin{matrix} CO-OC_2H_5 \\ | \\ CO-OC_2H_5 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\!>\!N-C_6H_4-CO-C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} CO \\ | \\ CO \end{matrix}\!>\!N-C_6H_4-CO-C_6H_5 + 2C_2H_5OH$$

verlaufen sein, sondern es hat sich nur ein Molekül Alkohol abgespalten unter Bildung eines vom Oxaminsäureäthylester, oder Oxamäthan sich ableitenden Benzophenyloxamaethans, dem folgende Zusammensetzung zukommt:

$$\begin{matrix} CO-OC_2H_5 \\ | \\ CO-N< \end{matrix}\!\begin{matrix} C_6H_4-CO-C_6H_5 \\ H \end{matrix} = C_{17}H_{15}NO_4.$$

Dieser Zusammensetzung entsprechen die Prozentzahlen:

C 68,70
H 5,05
N 4,70,

die mit den gefundenen ziemlich gut übereinstimmen.

Das Benzophenyloxamäthan bildet weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 112° und löst sich leicht in Aether, verdünntem Weingeist und selbst in kochendem Wasser. Der letztere Umstand, dass der Körper auch aus kochendem Wasser mit der Zusammensetzung $C_{17}H_{15}NO_4$ auskrystallisiert, berechtigt mich, meiner Ansicht nach, obige Strukturformel für den Körper anzunehmen, während die ausserdem noch mögliche Auffassung des Körpers als Benzophenyloximid verbunden mit einem Molekül Alkohol an Wahrscheinlichkeit verliert.

Mit alkoholischem Kali erhitzt zerfällt er in Benzoanilin, Oxalsäure und Alkohol, was nach der einen, wie nach der anderen Formel vorauszusehen war.

Zu den Säureimiden kann man auch die *Isocyanate* rechnen, da dieselben ja auch durch Abspaltung zweier Moleküle Wasser aus dem Carbonat entstanden gedacht werden könnten.

$$R-N=H_2, H_2CO_3 = R-N=CO + 2H_2O.$$

Nun sind aber die Carbonate des Anilins und seiner Homologen nicht existenzfähig und bedarf es daher zur Bildung der Isocyanate anderer Methoden.

So erhielt Henschel[1]) das Carbanil durch Überleiten von Phosgen über geschmolzenes Carbanilid:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH \\ C_6H_5NH \end{matrix}\!\!>\!CO + COCl_2 = \begin{matrix} C_6H_5-N=CO \\ C_6H_5-N=CO \end{matrix} + 2HCl,$$

oder über geschmolzenes salzsaures Anilin:

$$C_6H_5-NH_2, HCl + COCl_2 = 3HCl + C_6H_5-N=CO$$

und Hofmann[2]) erhielt dasselbe aus Carbanilid und Phosphorsäureanhydrid:

$$(C_6H_5NH)_2CO = C_6H_5-N=CO + C_6H_5-NH_2,$$

und bei der Destillation von Carbanilsäureester oder Urethan mit Phosphorsäureanhydrid[3]).

$$C_6H_5-N-CO-OC_2H_5 = C_6H_5-N=CO + C_2H_5OH.$$

Zur Darstellung des analogen Benzophenylisocyanats konnte die Henschel'sche Methode nicht in Frage kommen, da sowohl das Benzoanilin selbst, als auch sein salzsaures Salz bei längerem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus eine beträchtliche Zersetzung erfahren.

Das Urethan war bereits von O. Döbner dargestellt[4]), erschien mir aber seines hohen Schmelzpunktes wegen für

1) Henschel B. 17. 1284.
2) Hofmann J. 1858, 348.
3) Hofmann B. 3, 655.
4) Döbner A. 210, 246.

ungeeignet, es wurde deshalb die entsprechende Methylverbindung, das Methylurethan des Benzophenons, dargestellt.

4. Benzophenylmethylurethan.

Die kalte Lösung von 40 gr. Benzoanilin in absolutem Alkohol wurde mit 20 gr. reinem Chlorkohlensäureäther versetzt und am Rückflusskühler bei Zimmertemperatur 12 Stunden lang sich selbst überlassen.

Hierbei scheidet sich die Hälfte des Benzoanilins als salzsaures Salz aus, während das gebildete Methylurethan völlig in Lösung bleibt.

O. Döbner hatte zur Darstellung des Äthylurethans das Benzoanilin in absolutem Äther gelöst. Nun ist aber sowohl das Benzoanilin, als das entstehende Urethan in Äther bedeutend schwieriger löslich als in Alkohol; es sind also sehr grosse Mengen absoluten Äthers zur völligen Lösung des Benzoanilins erforderlich. Bringt man aber das Benzoanilin nicht erst gänzlich in Lösung, bevor der Chlorkohlensäureäther zugesetzt wird, so schliesst das ausfallende salzsaure Benzoanilin den ungelösten Teil ein und verhindert ihn somit, an der Reaktion teilzunehmen. Eine Gefahr, dass sich bei Anwendung von Alkohol statt des Äthers der Chlorkohlensäureäther zunächst zum normalen Kohlensäureäther umsetzen könnte, liegt aber bei der niedrigen Temperatur nicht vor, da der Chlorkohlensäureäther selbst mit Weingeist nur langsam im obigen Sinne reagiert[1]), und mit absolutem Alkohol in der Kälte sich noch schwerer umsetzt, wie seine Bildung aus Phosgen und absolutem Alkohol beweist[2]), wobei sich ja sonst gleich der normale Kohlensäureäther bilden würde. Der Chlorkohlensäureester tritt vielmehr mit dem gelösten Benzoanilin fast quantitativ in Reaction nach der Gleichung:

---

1) Butlerow, Z. Ch. 1863, 484.
2) Dumas, A. Ph. 10,277.

$$C_6H_5-CO-C_6H_4NH_2 \\ C_6H_5-CO-C_6H_4NH_2 + CO<\begin{matrix}Cl\\OCH_3\end{matrix} =$$

$$C_6H_5-CO-C_6H_4N<\begin{matrix}H\\CO-OCH_3\end{matrix} +$$

$$C_6H_5-CO-C_6H_4NH_2, \quad HCl.$$

Die alkoholische Lösung wird durch Filtration von dem salzsauren Benzoanilin getrennt, eingedampft und das auskrystallisierte Methylurethan einige Male aus Weingeist umkrystalisiert. Es bildet schöne, weisse, glänzende Blättchen und hat den Schmelzpunkt 155°.

Es ist unlöslich in kaltem, sehr schwer löslich in kochendem Wasser, leichter in Äther, sehr leicht in Alkohol und in verdünntem Weingeist.

Durch Alkalien wird beim Erwärmen Kohlensäure und Methylalkohol wieder abgespalten.

Der Körper wurde bei 110° getrocknet und analysiert.

I 0,1975 gr gaben 0,5101 gr CO_2, entsprechend 0,1391 gr C, und 0,0928 gr H_2O, entsprechend 0,0103 gr H.

II 0,1841 gr gaben bei 756 mm Druck und 21° 9,10 ccm Stickgas entsprechend 0,0103 gr N.

	Gefunden	
	I	II
C	70,43	
H	5,22	
N		5,60.

Aus der Formel $C_{15}H_{13}NO_3$ berechnen sich

C 70,6
H 5,1
N 5,5.

Die Übereinstimmung der Zahlen zeigt, dass sich das erwartete Methylurethan wirklich gebildet hat.

5. Benzophenylisocyanat.

Beim Erwärmen von Benzophenylmethylurethan mit Phosphorsäureanhydrid tritt vollständige Zersetzung ein, ebenso beim Erhitzen mit zähflüssiger Phosphorsäure.

Wird es jedoch für sich allein in der Retorte geschmolzen, so steigen aus der geschmolzenen Masse Blasen auf und es entwickelt sich ein Gas, das sich an der Mündung der Retorte leicht entzünden lässt und sich durch den Geruch als Methylalkohol erweist.

$$C_6H_5-CO-C_6H_4-N<\begin{matrix}H\\CO-OCH_3\end{matrix} = CH_3OH + C_6H_5-CO-C_6H_4-N=CO.$$

Nachdem die Alkoholabspaltung aufgehört hat, wird die in der Retorte zurückgebliebene, dunkle, geschmolzene Masse bei verstärkter Flamme möglichst schnell übergetrieben. Es destilliert ein gelbliches Oel, das in der Vorlage sofort krystallinisch erstarrt.

Die Substanz wird gepulvert, in Benzol gelöst und scheidet sich daraus nach dem Verdunsten als gelbes Pulver ab. Ebenso verhält sie sich gegen Äther, unlöslich ist sie in Petroleumäther; mit Alkohol und Wasser zersetzt sie sich beim Sieden. Ihr Schmelzpunkt, bald nach der Darstellung bestimmt, lag bei 201°. Bei längerem Aufbewahren scheint sich jedoch der Körper zu verändern, denn später konnte der Schmelzpunkt nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden, da die Substanz schon bei 190° anfing, zusammen zu sintern und schon vor dem völligen Durchschmelzen verkohlte. Gleichwohl ergab die Analyse des Körpers auch nach längerem Aufbewahren desselben Resultate, welche auf die Formel des Isocyanats, $C_{14}H_9NO_2$, gut passen.

I 0,1931 gr gaben 0,5351 gr CO_2, entsprechend 0,1459 gr C, und 0,0758 gr H_2O, entsprechend 0,00842 gr H.

II 0,1612 gr gaben bei 759 mm Druck und 18° 8,60 ccm Stickgas, entsprechend 0,00992 gr N.

	Gefunden	
	I	II
C	75,55	
H	4,36	
N		6,17.

Berechnet für C_{14} H_9 NO_2 sind die Zahlen

C 75,30
H 4,04
N 6,30.

6. Dibenzoyldiphenylharnstoff.

Die Existenz des Benzophenylisocyanats bietet nun die Möglichkeit zur leichten Darstellung von Harnstoffderivaten des Benzophenons:

So wurde der Dibenzoyldiphenylharnstoff dargestellt, analog der Darstellung des Diphenylharnstoffs [1]) aus Phenylcarbimid und Anilin.

$$C_6H_5-N=CO + C_6H_5-NH_2 =$$
$$C_6H_5-N<\begin{matrix}CO\\HH\end{matrix}>N-C_6H_5 .$$

Es wurden 5 gr des frisch dargestellten Benzophenylisocyanats in wasserfreiem Benzol gelöst und eine Lösung von 5 gr Benzoanilin in wasserfreiem Benzol hinzugefügt. Das Gemisch beider wurde im Wasserbade am Rückflusskühler eine Stunde lang erhitzt und sodann der grösste Teil des Benzols abdestilliert. Der Harnstoff scheidet sich nach dem Erkalten an den Wandungen des Gefässes in Krusten von unkenntlicher Struktur ab.

1) Hofmann A. 74. 15.

Derselbe wird zur Entfernung des überschüssigen Benzoanilins mehrfach mit verdünnter Salzsäure ausgekocht und dann einige Male aus Weingeist umkrystallisiert. Er bildet kleine gelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt 189° zeigen.

$$C_6H_5-CO-C_6H_4-N=CO \; + \; C_6H_5-CO-C_6H_4-NH_2 \; =$$

$$C_6H_5-CO-C_6H_4-N<\begin{matrix}CO\\HH\end{matrix}>N-C_6H_4-CO-C_6H_5.$$

Derselbe Körper wird auch in derselben Weise, wie der Diphenylharnstoff aus Anilin und Phosgen [1])

$$C_6H_5-N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix} \; + \; Cl-CO-Cl \; + \; \begin{matrix}H\\H\end{matrix}>N-C_6H_5 \; = \; 2HCl \; +$$

$$C_6H_5-N<\begin{matrix}HH\\CO\end{matrix}>N-C_6H_5 \; ,$$

durch Behandlung von Benzoanilin mit Phosgen erhalten.

10 gr Benzoanilin werden in wasserfreiem Benzol gelöst und in die kochende Lösung ein Strom Phosgengas geleitet. Nach dem Abdampfen des Benzols scheidet sich der Harnstoff in kleinen Nadeln ab.

Die letztere Methode liefert sofort ein reineres Produkt, hat aber den Nachteil, dass dieselbe des furchtbaren Phosgengeruches halber nur unter sehr gut ziehendem Abzuge und in gut ventiliertem Raume ausführbar ist:

$$2C_6H_5-CO-C_6H_4NH_2 \; + \; CO<\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \; = \; 2HCl \; +$$

$$C_6H_5-CO-C_6H_4-N<\begin{matrix}CO\\HH\end{matrix}>N-C_6H_4-CO-C_6H_5 \; .$$

Der auf diese oder jene Weise gewonnene Körper löst sich leicht in Alkohol und Chloroform, weniger leicht in Äther und Benzol und ist fast unlöslich in Petroleumäther.

Die Analyse des bei 110° getrockneten Körpers ergab folgendes Resultat:

1) Hofmann A. 70. 138.

I 0,2113 gr gaben 0,5973 gr CO_2, entsprechend 0,1629 gr C, und 0,0914 gr H_2O, entsprechend 0,01015 gr H.

II 0,2254 gr gaben bei 762 mm Druck und 19° 12,50 ccm Stickgas, entsprechend 0,01447 gr N.

	Gefunden	
	I	II
C	77,09	
H	4,81	
N		6,42.

Für die Formel $C_{27}\ H_{20}\ N_2\ O_3$ berechnen sich

C 77,14
H 4,76
N 6,66.

7. Benzoylphenylsenfoel.

Wie das Isocyanat des Bezophenons,

$$C_6H_5-CO-C_6H_4-N=CO,$$

so wurde auch das ihm entsprechende Isosulfocyanat oder Senfoel, $C_6H_5-CO-C_6H_4-N=CS$, dargestellt.

Das Phenylsenfoel, von dem sich das Benzophenylsenfoel durch Austausch eines Wasserstoffatoms gegen Benzoyl ableitet, ist nach verschiedenen Methoden dargestellt worden, von Hofmann aus dem Sulfoharnstoff durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid [1]) und von Weith und Merz durch Erhitzen des Sulfoharnstoffs mit concentrierter Salzsäure [2]).

$$\begin{matrix} C_6H_5-N-H \\ >CS \\ C_6H_5-N-H \end{matrix} \quad = \quad \begin{matrix} C_6H_5-N=CS \\ + \\ C_6H_5-N=\frac{H}{H} \end{matrix} .$$

Die beste Methode schliesslich ist die ebenfalls von Hofmann angegebene Darstellung aus Sulfocarbanilid durch Erhitzen mit zähflüssiger Phosphorsäure [3]).

1) Hofmann, J. 1858. 349.
2) Weith u. Merz, Z. 1869, 589.
3) Hofmann, B. 15. 986.

Alle drei Methoden beruhen auf Spaltung des Sulfoharnstoffs, also muss auch zur Darstellung des Benzophenylsenfoels vom Dibenzophenylsulfoharnstoff ausgegangen werden.

Dieser wurde nach der von O. Döbner angegebenen Methode durch Erhitzen von Benzoanilin in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff gewonnen. Hierbei ist aber darauf zu achten, dass man keinen zu grossen Überschuss von Schwefelkohlenstoff anwendet, weil bei der dadurch bedingten niederen Temperatur sich nicht der Sulfoharnstoff sondern ein Additionsprodukt bildet.

Bei einem Versuche mit Überschuss von Schwefelkohlenstoff schied sich schon nach wenigen Stunden eine ziemlich grosse Menge eines gelben, flockigen Körpers aus, der aber nur sehr schwer durch absoluten Alkohol in Lösung zu bringen war. Nach dem Erkalten dieser Lösung schied er sich nicht wieder von selbst ab, sondern fiel erst auf Zusatz von Wasser aus. Jetzt war der Körper auch in Weingeist leicht löslich geworden. Ebenso, wie dieses Verhalten, bewies auch der Schmelzpunkt von 150° die Verschiedenheit dieses Körpers von dem erwarteten Sulfoharnstoff.

Bei 110° getrocknet und analysiert ergab er folgende Zahlen:

I. 0,1857 gr gaben 0,4507 gr CO_2, entsprechend 0,1229 gr C, und 0,1046 gr H_2O, entsprechend 0,01162 gr H.

II. 0,1509 gr gaben bei 761 mm Druck und 15° 6,25 ccm Stickgas, entsprechend 0,007331 gr N.

	Gefunden	
	I	II
C	66,18	
H	6,26	
N		4,85.

Die einfachste Annahme war nun, dass sich bei der niederen Temperatur zwar Schwefelkohlenstoff angelagert, aber kein Schwefelwasserstoff wieder abgespalten habe, also ein Körper von der Zusammensetzung $C_{27} H_{22} N_2 S_2 O_2$ entstanden sei.

Dies wäre möglich in folgender Weise,

$$2C_6H_5-CO-C_6H_4-NH_2 + CS_2 =$$
$$C_6H_5-CO-C_6H_4-N<\begin{matrix}H\\C=S\\\diagdown\\HS\end{matrix}$$
$$C_6H_5-CO-C_6H_4-NH_2,$$

unter Bildung von benzophenyldithiocarbaminsaurem Benzoanilin.

Nun entspricht die Analyse zwar nicht dieser Zusammensetzung, wohl aber einem Körper, von obiger Zusammensetzung, der noch zwei Moleküle Alkohol enthält.

Für diese Formel, $C_{31}H_{34}N_2S_2O_4$, berechnen sich die Procentzahlen

C 66,20
H 6,05
N 4,98,

die mit den gefundenen gut übereinstimmen.

Wendet man dagegen wenig Schwefelkohlenstoff im Verhältnis zum Alkohol an und hält die Temperatur höher, so erhält man eine gute Ausbeute an Dibenzophenylsulfoharnstoff, allerdings erst nach mehrtägigem Erhitzen. Derselbe ist in Alkohol, wie schon O. Döbner erwähnt, sehr schwer löslich, dagegen fand ich, dass Nitrobenzol beim Kochen grössere Mengen auflöst und nach dem Verdünnen mit Alkohol und Erkalten krystallinisch wieder absetzt.

Von dem auf diese Weise gereinigten Sulfoharnstoff wurden 10 gr mit concentrierter Salzsäure in einem starkwandigen Glasrohr eingeschmolzen und im Luftbade einige Stunden auf 200° erhitzt.

Beim Öffnen des Rohres war ein starker Geruch nach Schwefelwasserstoff wahrnehmbar, also hatte eine tiefere Zersetzung stattgefunden.

Auch bei dem Versuche, nach der Hofmann'schen Methode 10 gr des Sulfoharnstoffs mit der doppelten Menge

Phosphorsäureanhydrid aus einer Retorte zu destillieren, zersetzte sich der grösste Teil, doch trat dabei eine Entwickelung gelber Dämpfe von angenehm aromatischem, etwas senfoelartigem Geruche auf, welche sich aber leider ihrer geringen Menge wegen nicht condensieren liessen.

Nun wurde nach der anderen Hofmann'schen Vorschrift die dreifache Menge einer Phosphorsäurelösung vom specifischen Gewichte 1,7 angewendet und, um eine Zersetzung der Substanz möglichst zu verhindern, recht schnell bei hoher Flamme überdestilliert. Es ging jetzt ziemlich glatt eine gelbliche Substanz über, die den auch vorher beobachteten charakteristischen Geruch zeigte.

Dieselbe ist sehr schwer destillierbar und erstarrt meist zum Teil schon im Retortenhals. Die Ausbeute beträgt dabei ungefähr ein Viertel des angewendeten Sulfoharnstoffs, doch lassen sich nur ganz kleine Portionen auf einmal ohne stärkere Zersetzung darstellen.

Das so erhaltene Senfoel löst sich wie das Isocyanat in Aether und Benzol, bildet jedoch beim Verdunsten der Lösung erkennbare Krystalle, was beim Isocyanat nicht der Fall ist. Sein Schmelzpunkt ist bedeutend niedriger. Es schmilzt glatt und ohne Zersetzung bei 122°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2063 gr gaben 0,5305 gr CO_2, entsprechend 0,1447 gr C, und 0,0747 gr H_2O, entsprechend 0,0083 gr H.

II. 0,1745 gr gaben bei 762 mm Druck und 19° 8,75 ccm Stickgas, entsprechend 0,01008 gr N.

III. 0,4127 gr gaben nach der Carius'schen Methode 0,3918 gr $BaSO_4$, entsprechend 0,0538 gr S.

	Gefunden		
	I	II	III
C	70,14		
H	4,02		
N		5,77	
S			13,03.

Berechnet für $C_{14}H_9NOS$ war

C 70,30
H 3,77
N 5,86
S 13,40.

Die Bildung ist also, wie vorauszusehen war, erfolgt nach der Gleichung:

$$\begin{aligned} &C_6H_5-CO-C_6H_4N-H \\ &\qquad\qquad >C=S \;= \\ &C_6H_5-CO-C_6H_4N-H \\ &C_6H_5-CO-C_6H_4N=C=S \;+ \\ &C_6H_5-CO-C_6H_4-NH_2\;. \end{aligned}$$

8. Monobenzophenylsulfoharnstoff.

Wie die Isocyanate können bekanntlich auch die Senfoele Ammoniak oder Amine addieren.

Mit Benzoanilin giebt so das Benzophenylsenfoel wieder den Dibenzophenylsulfoharnstoff, aus dem es hergestellt wurde, und wie aus Phenylsenfoel und Ammoniak [1]) der Phenylthioharnstoff entsteht, so bildet sich aus Benzophenylsenfoel und Ammoniak der Monobenzophenylthioharnstoff.

Zu seiner Darstellung wurden 3 gr Benzophenylsenfoel in Weingeist gelöst und mit einem Überschuss von alkoholischem Ammoniak versetzt. Das Gemisch, aus dem sich sofort glänzende Blättchen abzuscheiden begannen, wurde noch einige Zeit am Rückflusskühler erwärmt und dann nach Umkehrung des Kühlers zur Entfernung des Ammoniaks ein Teil abdestilliert.

Nach dem Erkalten scheidet sich der Harnstoff in schönen, glänzenden, weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 198° ab.

1) Hofmann, A. 60. 308.

$$C_6H_5-CO-C_6H_4-N=C=S + NH_3 = C_6H_5-CO-C_6H_4-N-H\,(>C=S)\,H_2N$$

Er ist in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform und Benzol schwer, in Alkohol leichter löslich.

Die Formel $C_{14}H_{12}N_2OS$ erfordert

C 65,60
H 4,70
N 10,90.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1826 gr gaben 0,4385 gr CO_2, entsprechend 0,1196 gr C, und 0,0785 gr H_2O, entsprechend 0,0087 gr H.

II. 0,1557 gr gaben bei 763 mm Druck und 15° 14,50 ccm Stickgas, entsprechend 0,01697 gr N.

	Gefunden	
	I	II
C	65,49	
H	4,76	
N		10,90,

welche Zahlen mit den obigen gut übereinstimmen.

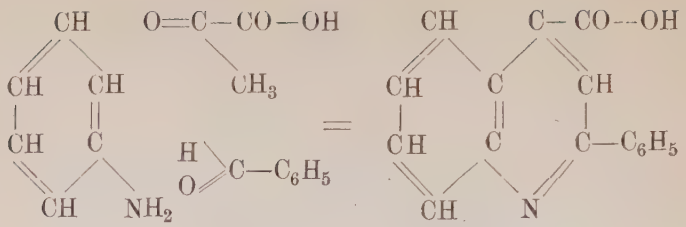
9. Benzoanilid der Benzoanilidocinnamylameisensäure.

Die Einwirkung von Brenztraubensäure und Benzaldehyd auf aromatische Amine, z. B. das Anilin, führt nach O. Döbner[1]) je nach den Bedingungen zum α-Phenylderivat einer γ-py-Chinolincarbonsäure (Cinchoninsäure), oder zu einem neutralen Körper, der das Dianilid einer Cinnamylameisensäure vorstellt.

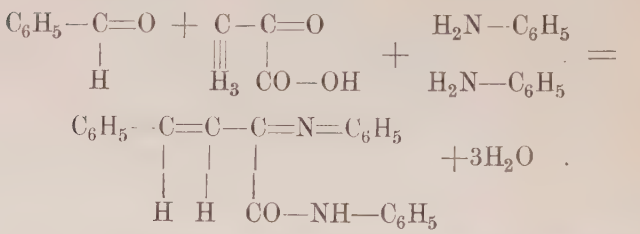
Diese Bildungsweisen mögen durch die beiden folgenden Gleichungen veranschaulicht werden:

1) Döbner, A. 242. 270.

I.



II.



Nach den bisher gemachten Erfahrungen verlief die Reaction unabhängig von der angewendeten Base oder dem angewendeten Aldehyd in der Hitze vorwiegend nach der ersten Gleichung, in der Kälte dagegen nach der zweiten Gleichung. Ein hiervon abweichendes Verhalten zeigt überraschender Weise das Benzoanilin; es war mir nämlich bisher unmöglich, daraus die entsprechende Cinchoninsäure darzustellen, auch bei verschiedenartigster Modification des Versuches in der Siedehitze sowohl, wie in der Kälte bildete sich nur der neutrale Körper.

Darstellung.

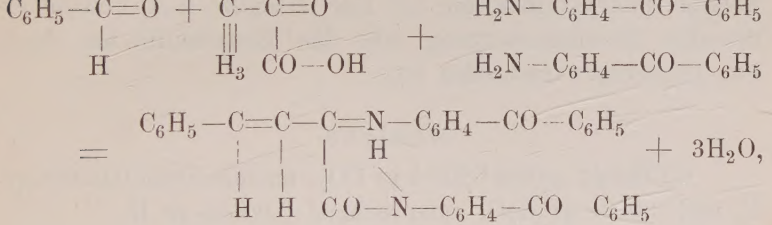
Eine Mischung von 6 gr Brenztraubensäure und 5 gr Benzaldehyd mit einer Lösung von 10 gr Benzoanilin in 150 ccm absolutem Alkohol wird mehrere Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade im Sieden erhalten.

Schon während des Siedens scheidet sich alsbald ein gelbes Pulver aus der Lösung aus. Nach dem Erkalten wird die abgeschiedene Substanz von der Flüssigkeit durch Absaugen getrennt, mit etwas absolutem Alkohol und

Äther nachgewaschen und schliesslich aus Eisessig umkrystallisiert und so analysenrein erhalten.

Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Der neue Körper ist unlöslich sowohl in Alkalien, wie in Säuren, ebenso in kaltem Alkohol, in Äther und Petroleumäther, löslich in Benzol, Chloroform und Eisessig, und bildet ganz feine, weisse, sich flockig zusammenballende, Nädelchen vom Schmelzpunkt 180°.

Die Reaction hat also nach der Gleichung stattgefunden:



wonach dem entstandenen Körper die empirische Formel $C_{36}H_{26}N_2O_3$ zukommt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,1887 gr gaben 0,5586 gr CO_2, entsprechend 0,1523 gr C, und 0,0864 gr H_2O, entsprechend 0,0096 gr H.

II. 0,1530 gr gaben bei 757 mm Druck und 15° 6,70 ccm Stickgas, entsprechend 0,007815 gr N.

Gefunden

I	II
C 80,74	
H 5,10	
N	5,11 ,

während sich aus der Formel $C_{36}H_{26}N_2O_3$ die Zahlen

C 80,90
H 4,87
N 5,24 berechnen.

Aus den mitgeteilten Versuchen ergiebt sich, dass das Benzoanilin in hohem Maasse reactionsfähig ist, indem es die meisten der den primären Aminen eigentümlichen Reactionen eingeht.

Es mag schliesslich noch eine interessante moleculare Umlagerung des Benzoanilins erwähnt werden.

Erhitzt man nämlich Benzoanilin mit der fünffachen Menge trockenen Chlorzinks über freier Flamme zum Schmelzen, so entsteht neben anderen Zersetzungsprodukten, wie freie Benzoësäure, auch ein Körper, der nach wiederholtem Umkrystallisieren bei 158° schmilzt und, obwohl er dieselbe Zusammensetzung wie das Benzoanilin hat, doch von letzterem verschieden ist.

Analyse.

0,1124 gr gaben 0,3302 gr CO_2, entsprechend 0,09006 gr C, und 0,0600 gr H_2O, entsprechend 0,00666 gr H.

Gefunden	Berechnet für Benzoanilin
C, 78,86	79,18
H 5,85.	5,58 .

Eine Probe dieses Körpers wurde mit concentrierter Schwefelsäure auf 60° erwärmt und die Lösung zum Verdünnen in Wasser gegossen, dann mit Natronlauge im Überschuss und zum Schluss mit etwas Chlorkalklösung versetzt, worauf sehr deutlich die Anilinreaction eintrat. Ausserdem hatte sich Benzoësäure gebildet, welche durch den Schmelzpunkt 121° identificiert wurde.

Der Körper wird also durch Erhitzen mit Schwefelsäure gespalten in Anilin und Benzoësäure. Hierdurch wird seine Identität mit dem von Gerhardt durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Anilin [1]) erhaltenen Benzanilid nachgewiesen.

Diese Umlagerung des Benzoanilins wird durch die folgende Gleichung illustriert:

1) Gerhardt, A. 60. 311 u. 87. 164.

$$C_6H_5-CO-C_6H_4-NH_2 = C_6H_5-CO-N(H)-C_6H_5$$

Es findet also bei der hohen Temperatur entweder eine Umlagerung der Atome, eine Wanderung des Benzoyls aus dem Benzolkern an den Stickstoff, statt und nachheriger teilweiser Zerfall des Benzanilids in Benzoësäure und Anilin, oder aber das Benzoanilin zerfällt direct in seine Componenten, aus denen sich dann Benzanilid bildet.

Vita.

Natus sum Paulus Dinglinger die XIV. mens. Martis anni h. saec. LXX in oppido quodam Anhaltino, cui est nomen Cothene, patre Rudolfo, matre Sophia, e gente Braune, quos adhuc superstites esse valde gaudeo.

Fidem confiteor evangelicam. Primis litterarum elementis imbutus gymnasium Ludovici Cotheniensem frequentavi.

Testimonio maturitatis instructus rerum naturalium studiis me dedi imprimis chemicis. Per sex menses in academia technica Monachiae, per duos annos Hannoverae versatus adii universitatem Halensem ubi per quattuor annos virorum doctorum collegiis et exercitationibus interfui. Docuerunt me viri illustrissimi:

Döbner, Dorn, H. Erdmann, Fischer, Frese, Heim, Haym, Kayser, Kohlrausch, Kraut, Ost, Post, Runge, Sohncke, Vaihinger, Volhard.

Quibuscum omnibus his viris optime de me meritis tum professori Döbner, cuius exercitationibus per quattuor annos interfui, gratias ago quam maximas.